

High grade secondary raw material production for pre-crushed fired brick or roof tiles

Patent number: DE19548645
Publication date: 1997-06-19
Inventor: FORKEL KLAUS DR [DE]; HEINE ROLF DIPL PHYS [DE]; KLINGNER HANS-PETER DIPL CHEM [DE]; POSSEHL THOMAS DIPL ING [DE]; WIHSMANN FRED GUSTAV PROF DR [DE]; WOERHEIDE RALPH JAN DIPL ING [DE]
Applicant: WITEGA ANGEWANDTE WERKSTOFF FO [DE];; WOERHEIDE GMBH [DE]
Classification:
- **international:** C04B18/16
- **european:** C04B7/24B; C04B18/16
Application number: DE19951048645 19951214
Priority number(s): DE19951048645 19951214

Abstract of DE19548645

A process comprises producing high grade secondary raw materials from silicate mineral sorted and comminuted rubble. The prepared rubble is converted to a reactive activated state by tribomechanical and/or tribochemical treatment comprising comminution by impact or friction in a gaseous or liquid phase to form particles with a diameter range (wrt. the maximum value in the frequency distribution) of 0.1 to 30 (preferably 0.6 to 3.0) microns.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 195 48 645 A 1

51 Int. Cl.⁸:
C 04 B 18/16

21 Aktenzeichen: 195 48 645.5
22 Anmeldetag: 14. 12. 95
43 Offenlegungstag: 19. 6. 97

DE 195 48 645 A 1

71 Anmelder:

WITEGA Angewandte Werkstoff-Forschung
gemeinnützige GmbH Adlershof, 12489 Berlin, DE;
Wörheide GmbH, 16868 Wusterhausen, DE

72 Erfinder:

Forkel, Klaus, Dr., 96528 Schalkau, DE; Heine, Rolf,
Dipl.-Phys., 12627 Berlin, DE; Klingner, Hans-Peter,
Dipl.-Chem., 10178 Berlin, DE; Possehl, Thomas,
Dipl.-Ing., 10719 Berlin, DE; Wihsmann, Fred Gustav,
Prof. Dr., 12487 Berlin, DE; Wörheide, Ralph Jan,
Dipl.-Ing., 16352 Basdorf, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE-PS	8 18 750
DE	42 44 432 A1
JP	02-1 16 652 A

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Sekundärrohstoffen aus sortenreinem Abbruchmaterial von Bauwerken

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Sekundärrohstoffen aus sortenreinem Abbruchmaterial von Bauwerken, indem sie erfindungsgemäß durch tribomechanische und/oder tribochemische Behandlung in einen reaktionsfähigeren, aktivierten Zustand versetzt werden, wobei das aufbereitete Abbruchmaterial in Vorrichtungen der Stoffzerkleinerung durch Schlag und/oder Reibung in einer Gas- und/oder flüssigen Phase unter Bildung von Partikeln mit einem Durchmesser in den Grenzen, bezogen auf den Maximalwert in der Häufigkeitsverteilung von 0,1 bis 30 µm, vorzugsweise in den Grenzen von 0,6 bis 3,0 µm, behandelt wird. Beispielsweise entsteht so ein latent hydraulisches Material mit zementähnlichen Eigenschaften aus Ziegelsplitt oder ein umweltverträglicher Ausgangsstoff für die Herstellung von Zementrohmehl aus dem Gefahrstoff Asbestzement.

195 48 645 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Sekundärrohstoffen aus sortenreinem Abbruchmaterial von Bauwerken.

Bei der Erkundung tribomechanischer Prozesse sind zahlreiche Parameter zu berücksichtigen [Thiessen, P.-A. Meyer, K.; Heinicke, G.: Grundlagen der Tribochemie. Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie, Akademie-Verlag, Berlin 1967]. Wesentlicher Bestandteil dieser tribophysikalischer Vorgänge im Zusammenhang mit der mechanischen Aktivierung von Kristallen sind die strukturellen Veränderungen an Werkzeugen und Werkstück, weil daraus Rückschlüsse auf Vorgänge wie Verformungserscheinungen in der Kristalloberfläche bzw. in oberflächennahen Bereichen, die aus Versetzungsentstehung, -bewegung und -reaktionen resultieren, gezogen werden können [Thiessen, P.A.: Physikalisch-chemische Untersuchungen tribomechanischer Vorgänge. In: Thiessen/Meyer/Heinicke, alle weiteren Angaben siehe oben]. Der erhöhte potentielle Energieinhalt tribomechanisch behandelter Kristalle kann zum einen durch Rückbildung der verformten Kristallbereiche bei Temperaturbehandlung nachgewiesen werden, er zeigt sich aber auch zum anderen durch eine erhöhte chemische Reaktionsfähigkeit der behandelten Stoffe gegenüber ihrer Umgebung [Meyer, K.: Energetisch angeregte Zustände in tribomechanischen Prozessen. In: Thiessen/Meyer/Heinicke, alle weiteren Angaben siehe oben]. Das drückt sich darin aus, daß Festkörper gleicher chemischer Zusammensetzung oft recht verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften und eine um Größenordnungen verschiedene Reaktionsfähigkeit als Ausdruck dieses höheren potentiellen Energieinhaltes zeigen [Heinicke, G.: Physikalisch-chemische Untersuchungen tribomechanischer Vorgänge. In: Thiessen/Meyer/Heinicke, alle weiteren Angaben siehe oben]. Die durch mechanische Bearbeitung erzielbare Zunahme der Reaktionsfähigkeit zeigt, daß die relative und absolute Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wie auch der Reaktionsverlauf bei einzelnen Reaktionen außerordentlich verschieden sind und nicht nur von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Festkörper, sondern in starkem Maße auch von der Art und Intensität der mechanischen Bearbeitung abhängig ist. Eine tribochemische Reaktion gliedert sich in vier Phasen, der Reaktion im unbearbeiteten Zustand, Ankling-Reaktion, Fahr-Reaktion und der Ruh-Reaktion.

Für tribomechanische Untersuchungen stehen als Bearbeitungsprinzipien z. B. zur Verfügung die Beanspruchung zwischen zwei Flächen (Kugelmühle, Schwingmühle) sowie die Beanspruchung frei bewegter Teile an einer Fläche oder untereinander (Schwingtopf, Schüttelgitter, Stiftmühle, Strahlapparatur, Drehrohrwalze, Fallrohrmühle).

Eine technische Bedeutung der Tribochemie ergibt sich nicht zuletzt für geochemische Probleme. Beispielsweise haben natürliche Apatite eine sehr geringe Löslichkeit in neutralen und alkalischen Stoffsystemen, woraus ein geringes Nährstoffangebot resultiert, wenn diese als Düngemittel für Pflanzen eingesetzt werden. Eine Steigerung der Löslichkeit und damit die Verbesserung der Düngemittelwirkung kann jedoch dadurch erreicht werden, daß eine Feinzerkleinerung der Mineralien vorgenommen wird. Ein Weg zur Schaffung einer strukturellen Unordnung und damit der bedeutenden

Aktivierung der natürlichen Apatite gegeben [Heinicke, G.: Tribochemie. Akademie-Verlag, Berlin 1984].

Als weiteres technisches Beispiel der Einflußnahme auf chemische Reaktionen durch tribomechanische Voraktivierung sei hier die Schwingmahlung von Zement angeführt. Nach R. Schrader und B. Hoffmann: Änderung der Reaktionsfähigkeit von Festkörpern durch vorhergehende mechanische Bearbeitung. [In: V. Boldyrev, K. Meyer (Hrsg.): Festkörperchemie. Beiträge aus Forschung und Praxis. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1973] beruht die Abbindefähigkeit von Zement, d. h. die mit ihm erreichbare Festigkeit, auf der Hydratation seiner Kristallphasen. Die mechanische Aktivierung von Zement ermöglicht eine deutliche Festigkeitssteigerung des hydratisierten mineralischen Bindemittels [P.A. Rehbinder: Schwingmahlung, die wirksamste neuzeitliche Feinzerkleinerungsmethode. Stroitel. mat. 2 (1956) 8—10; A.S. Pantelejew: Anwendung der Vibrationsmahlung in der Baustoffindustrie. Staatsverlag für Baukunde, Moskau 1967; L. Opoczky, B. Beke: Strukturänderungen bei der Klinkervermahlung zu extremen Feinheiten. Zement-Kalk-Gips 20 (1967) 267—270; G. Knappe, H. Schumann, W. Koelling, R. Schrader, H. Hennek: Beitrag zur Vibroaktivierung von Zement. Silikattechnik 18 (1967) 388—394; Z. Bruthans: Sprechsaal 101 (1968) 106;]. Die Standard-Druckfestigkeit σ_D (28-Tage-Wert) von hydratisiertem Portland-Zement PZ 400 wird durch vorangehende Schwingmahlung des Zements auf Partikelgrößen $< 10 \mu\text{m}$ gebracht (vgl. dazu Autorenkollektiv: Mechanische Verfahrenstechnik II. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979), was beim hydratisierten Zement dazu führt, daß sich eine Festigkeitssteigerung von $475 \text{ kp} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $560 \text{ kp} \cdot \text{cm}^{-2}$ im Falle des mechanisch aktivierten Zements ergibt. Bei Zementen geringerer Qualität, wie PZ 225, ist der durch Aktivierung erzielbare Effekt sogar noch größer.

Da Zement ein Gemisch verschiedener Mineralphasen darstellt, lassen sich quantitative Feinstrukturuntersuchungen mit den bei Festkörpern angewandten Methoden nicht ausführen. Zur Begründung der erhöhten Hydrationsfähigkeit von Zement wurden deshalb seine wichtigsten Einzelphasen wie Tricalciumsilicat C_3S , Dicalciumsilicat $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, Tricalciumaluminat C_3A , Dodekacalciumheptaaluminat C_{12}A_7 sowie Tetra-calciumaluminatferrit C_4AF hergestellt, chargenweise in einer Schwingmühle mechanisch aktiviert und nach Hydratation ihre Festkörpereigenschaften ermittelt [R. Schrader, H. Schumann: Über die Veränderung von Zement und seiner Einzelphasen durch mechanische Aktivierung und Lagerung. Silikattechnik 22 (1971) 344—348]. Die vereinfachte schematische Darstellung der Primärteilchengröße λ und der Gitterstörung u_x der Einzelphasen begründen im wesentlichen den Gang der Zementfestigkeit mit der Mahldauer. Gitterverzerrung wurde nicht gefunden. Die spezifische Oberfläche läuft lediglich zu Beginn der Mahlung mit der Zementfestigkeit annähernd konform.

Eine erhöhte Hydratationsgeschwindigkeit ist nach einer Schwingmahlung von CaO-SiO_2 -Gemischen [G.J. Logonow, P.A. Rehbinder, W.F. Abposenkowa: Wechselwirkung von Calciumhydroxid mit Sand verschiedener Dispersität bei normalen Temperaturen (Orig. Russisch). Kolloidnij Zhurnal 21 (1959) 442—448], MgO [D.N. Polubojarinow: Feuerfeste Mater. (UdSSR) 26 (1961) 80] und CaO [R. Schrader, B. Hoffmann, H. Pläntz, J. Henneberger: Über aktiviertes Calciumoxid. Ze-

Die Kalk-Sand-Aktivierung ist großtechnisch zur Herstellung des Baustoffs Silicalcit [J. Hint: Grundlagen der Herstellung von Silicalcitzerzeugnissen. Moskau/Leningrad 1962] angewandt worden.

Untersuchungen der Stoßbearbeitung von Kristallen bei tiefen Temperaturen haben gezeigt, daß entsprechend der zugeführten kinetischen Energie verschiedene Stufen der plastischen Verformung und der Ribildung resultieren. Während bei kleinen Stoßenergien die Zerstörungen in der Kristalloberfläche auf die unmittelbare Kontaktfläche beschränkt bleiben, führt eine Erhöhung der Energie zur Bildung von Versetzungen. Bei der Energie einer Stahlkugel von 2 mm Durchmesser und ungefähr 4 cm Fallhöhe bilden sich fast ausschließlich Schraubengleitbänder. Diese liegen in (110)-Gleitebenen, die zu einer (001)-Oberfläche unter einem Winkel von 45° liegen. Die Abtragung der deformierten Schichten zeigt mit größerer Entfernung von der Oberfläche eine abnehmende Versetzungsdichte, die sich im Zentrum zuerst verringert, bis in einer Tiefe von etwa 130 µm nur noch einzelne Gleitlinien erkennbar sind [Meyer, K.: Energetisch angeregte Zustände in tribo-mechanischen Prozessen. In: Thiessen/Meyer/Heinicke, alle weiteren Angaben siehe oben].

Bei der Untersuchung der plastischen Verformbarkeit von MgO-Kristallen bei Beanspruchung durch eine rollende Kugel wurden ebenfalls hohe Versetzungsdichten, verursacht durch Schnitt zweier Gleitebenen, in einer Tiefe gemessen, in der das Maximum der nach der Hertzschen Stoßtheorie berechneten Schubspannung auftritt [Amateau, M.F.; Spretnak, J.W.: Plastic deformation in magnesium oxide crystals subjected to rolling-contact stresses. *Journal of Applied Physics* 34 (1963) 2340—2345].

Steinkohlenfilterasche, die zur Herstellung von Hochleistungsbeton dient [Khatri, R.P.; Sirivivatnanon, V.: Effect of different supplementary cementitious materials on mechanical properties of high performance concrete. *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 209—220], kann durch chemische Aktivierung in ihrem kristallinen Aufbau so verändert werden, daß sich diese Behandlung auf die Bildung der mineralischen Phasen des hydratisierenden mineralischen Bindemittels auswirkt und damit verbesserte Eigenschaften des Werkstoffs sich ergeben [Shi, C.; Day, R.L.: Acceleration of reactivity of fly ash by chemical activation. *Cement and Concrete Research* 25 (1995) 209—220].

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Verwertung von sortenreinen Abfällen aus silicatisch-mineralischen Abbruchmaterialien von Bauwerken vorzunehmen, ohne dabei auf die bekannten thermischen Verfahren wie das Verbrennen oder Schmelzen oder die klassisch-mechanischen Verfahren wie der Herstellung von Betonkies zurückzugreifen, um damit einen Beitrag im Sinne des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes zu leisten, wobei Bauschutt als Sekundärrohstoff definiert wird, für den die Wiederverwertung in Frage kommen soll; es geht also letztlich darum, der Wirtschaft einen sortenreinen hochwertigen Sekundärrohstoff bzw. ein für die Herstellung von Recyclingbaustoffen geeignetes Material zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß hochwertige Sekundärrohstoffe aus sortenreinem silicatisch-mineralischen und vorzerkleinertem Abbruchmaterialien von Bauwerken hergestellt werden, indem sie erfindungsgemäß durch tribomechanische und/oder tribochemische Behandlung in einen reaktionsfähigeren, aktivierten Zu-

Verfahrensgemäß entsteht ein Gut mit mechanisch und/oder chemisch induzierten Veränderungen im Kristallverband oder Gefügebau und im Ergebnis dieser Behandlung ändern sich die bislang bekannten Materialeigenschaften und schließlich entsteht ein Stoff, der einen hochwertigen Sekundärrohstoff darstellt.

Die tribomechanische und/oder tribochemische Behandlung des aufbereiteten Abbruchmaterials erfolgt in Vorrichtungen der Stoffzerkleinerung durch Schlag und/oder Reibung in einer Gas- und/oder flüssigen Phase unter Bildung von Partikeln mit einem Durchmesser in den Grenzen, bezogen auf den Maximalwert in der Häufigkeitsverteilung, von 0,1 bis 30 µm, vorzugsweise in den Grenzen von 0,7 bis 3,0 µm.

Als Vorrichtungen zur Teilchenzerkleinerung dienen insbesondere Schwing- und Kugelmöhlen.

Unter silicatisch-mineralische Abbruchmaterialien sind beispielsweise vorzerkleinerte gebrannte Ziegelsteine oder Dachziegel bzw. Asbestzementplatten zu verstehen.

Die Erfindung soll anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden, ohne sie damit in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiel 1

Aus Ziegelsplitt wird mit Hilfe einer Schwingmühle in Luft unter Normaldruck ein Feinstmahlgut mit einem Korndurchmesser im Bereich von 1 bis 10 µm hergestellt. Dieses Ziegelmehl zeigt latent hydraulische Eigenschaften, mit dem nach Zusatz einer synthetischer Porenlösung des hydratisierten Portland-Zements, d. h. 42 g/l KOH + 8 g/l NaOH + kaltgesättigt an Ca(OH)₂, zementähnliche Druckfestigkeiten erzielbar sind. Das so erhaltene Produkt ist in seinen Festigkeitseigenschaften dem Hydratationsprodukt von gemahlener Hochofenschlacke vergleichbar.

Demgegenüber wird konventionelles Ziegelmehl ebenso wie Traß, Tuff und Steinkohlenflugasche in die Gruppe der nicht hydraulischen Stoffe (Puzzolane) eingeordnet, die allein keine hydraulische Eigenschaften aufweisen [Hennig, O.; Knöfel, D.: Baustoffchemie. Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin 1989, S. 115]. Ihre chemischen Zusammensetzung bzw. Lage im Dreistoffsystem Kalk-Kieselsäure-Tonerde kann aus [Kaminsky, W.: Zement. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1950, S. 4], entnommen werden. Derartige Ziegelmehl mit einer spezifischen Oberfläche, die ungefähr der des Zements PZ 45 F entspricht, ermöglicht jedoch bei der Frischmörtelherstellung, wenn es zu 20% den Portland-Zement ersetzt, eine bessere Verarbeitbarkeit des ziegelmehlhaltigen Mörtels, jedoch geht bei diesen Proben die Druckfestigkeit (28 d-Wert) im Vergleich zum reinen Portland-Zement deutlich zurück [Müller, A.: Wiederverwertung von Mauerwerksstoffen in Mörteln und Betonen. *Baustoff Recycling + Deponietechnik* 11 (1995) 11, S. 4—9].

Beispiel 2

Aus Asbestzement, einem Material aus Portland-Zement und dem Mineral Chrysotil im Mengenverhältnis von etwa 9 : 1, wird mit Hilfe einer Kugelmühle in Anwesenheit von Wasser (Naßmahlung) ein Feinstmahlgut mit einem Korndurchmesser im Bereich von 0,6 bis 2,0 µm hergestellt. Der so mechanisch behandelte Asbestzement hat eine zementähnliche chemische Zusam-

werden konnten. Ein derartiges Mahlgut kann beispielsweise bei der gefahrlosen Herstellung von Zementrohmehlmischungen als Ausgangsstoff verwendet werden.

Patentanspruch

5

Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Sekundärrohstoffen aus sortenreinem silicatisch-mineralischen und vorzerkleinertem Abbruchmaterial von Bauwerken, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch tribomechanische und/oder tribochemische Behandlung in einen reaktionsfähigeren, aktivierten Zustand versetzt werden, indem das aufbereitete Abbruchmaterial in Vorrichtungen der Stoffzerkleinerung durch Schlag und/oder Reibung in einer Gas- und/oder flüssigen Phase unter Bildung von Partikeln mit einem Durchmesser in den Grenzen, bezogen auf den Maximalwert in der Häufigkeitsverteilung, von 0,1 bis 30 µm, vorzugsweise in den Grenzen von 0,6 bis 3,0 µm, erfolgt.

10
15
20

25

30

35

40

45

50

55

60

65